

KAISELICHES



PATENTAMT.

# PATENTSCHRIFT

— Nr 274357 —

KLASSE 22b. GRUPPE 2.

AUSGEGBEN DEN 18. MAI 1914.

FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.  
IN LEVERKUSEN B. CÖLN A. RH.

## Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylthioäthern.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. Juni 1911 ab.

Anthrachinonmerkaptananthrachinonyläther sind bisher nicht bekannt geworden. Die zur Darstellung der Anthrachinonmerkaptanaryl- bzw. Alkyläther führenden Methoden, die in 5 den Patentschriften 116951, Kl. 12 bzw. 224589, Kl. 22 beschrieben sind und in dem Erwärmen von negativ substituierten Anthrachinonderivaten mit aromatischen bzw. aliphatischen Merkaptanen bestehen, versagen 10 bei der Anwendung von Anthrachinonmerkaptanen, offenbar, weil bei der für die Umsetzung erforderlichen Temperatur eine anderweitige Einwirkung des alkoholischen oder wässrigen Alkalis auf die Halogenanthrachinone 15 stattfindet.

Es wurde nun gefunden, daß man die Dianthrachinonylthioäther in reiner Form und guter Ausbeute erhält, wenn man Halogenanthrachinone mit den Alkalusalzen der Anthrachinonmerkaptane in einem hochsiedenden indifferenten Lösungsmittel mit oder ohne Zusatz eines Katalysators, wie z. B. Kupfer oder dessen Salzen, erhitzt. An Stelle der fertigen Merkaptanalkalusalze kann man auch 20 die freien Merkaptane zusammen mit säurebindenden Mitteln, wie Alkalikarbonaten, Acetaten usw., anwenden.

Die Dianthrachinonylthioäther bilden wertvolle Küpenfarbstoffe und können auch als 25 Ausgangsmaterialien zur Darstellung anderer Farbstoffe dienen.

### Beispiel 1.

11 Teile Anthrachinon-2-merkaptannatrium und 10 Teile 1-Chloranthrachinon werden in 35 100 Teilen geschmolzenes Naphtalin eingetragen und nach Zugabe von 0,2 Teilen Kupferchlorür gekocht, bis eine Zunahme der Bildung des Kondensationsproduktes in der Schmelze nicht wahrzunehmen ist. Aus der auf etwa 40 100° abgekühlten Schmelze scheidet sich nach Zugabe von Pyridin der 1,2'-Dianthrachinonylthioäther als gelbes Kristallpulver ab. Seine Lösung in organischen Lösungsmitteln ist gelb, 45 in rauchender Schwefelsäure (20 Prozent) grün, in Schwefelsäuremonohydrat blau und in Schwefelsäure von 66° Bé. graublau. Beim Verdünnen mit Wasser wird letztere zunächst braunrot und scheidet dann den Farbstoff in gelben Flocken ab, welche sich in alkalischem 50 Hydrosulfit zu einer orangefarbenen Küpe lösen, mit welcher man auf Baumwolle schwefelgelbe Färbungen erhält.

Ersetzt man das Anthrachinon-2-merkaptannatrium durch das Natriumsalz des Anthrachinon-1-merkaptans, so erhält man den 1,1'-Dianthrachinonylthioäther als orangebraunes kristallinisches Pulver, dessen Lösungen in Pyridin orange, in Oleum von 20 Prozent smaragdgrün, in konzentrierter Schwefelsäure 55 olivgrün sind. Seine in der Küpe hergestellten Färbungen sind rotstichig gelb.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiel 2.

10 Teile Anthrachinon-2-merkaptan, 15 Teile 1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon, 10 Teile gepulvertes Kaliumcarbonat, 0,1 Teile Kupferbronze, 100 Teile Naphtalin werden 8 Stunden gekocht. Aus der wie im Beispiel 1 aufgearbeiteten Schmelze erhält man den 1-Benzoyl-amino-4-2'-dianthrachinonylthioäther in Form scharlachroter Nadeln, welche in Pyridin eine 10 gelbrote, in konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Lösung geben. In der Kühle erhält man lebhaft gelbrote Färbungen von großer Echtheit.

Beispiel 3.

15 10 Teile Anthrachinon-2-merkaptan, 15 Teile 4-Brom-1-methylanthrropyridon, 10 Teile entwässertes Natriumacetat, 100 Teile Nitrobenzol

werden etwa 6 Stunden auf den Siedepunkt des letzteren erhitzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als orange gefärbte Nadeln aus der Schmelze ab. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blaustrichig 65 rot, die Ausfärbungen auf Baumwolle orangegelb.

Ganz analog verhalten sich die Anthrachinon-dimerkaptane sowie die Substitutionsprodukte der Anthrachinonmerkaptane oder der Halogenanthrachinone. So erhält man z. B. aus Anthrachinon-1-5-dimerkaptan + 2 Mol. 1-Chlor-4-oxyanthrachinon einen braunroten Küpenfarbstoff, aus 1-Chloranthrachinonsulfosäure + Anthrachinon-1-merkaptan einen orangegelben Wollfarbstoff. Die Eigenschaften einiger so dargestellter Farbstoffe sind in folgender Tabelle enthalten:

20	Thioäther aus	Aussehen	Lösung in konz. $H_2SO_4$	Färbung auf Baumwolle	80
25	Anthrachinon-2-merkaptan + 1-Chloranthrachinon	gelbe quadratische Blättchen	graublau	schwefelgelb	85
30	Anthrachinon-2-merkaptan + 2-Chloranthrachinon	orangegegelbe Nadeln	rotviolett	goldgelb	
35	Anthrachinon-1-merkaptan + 1-Chloranthrachinon	orangebraune Kristalle	olivgrün	rotstichig gelb	90
40	Anthrachinon-2-merkaptan + 1-Benzoylamino-4-chlor-A	scharlachrote Nadeln	grün	scharlachrot	
45	Anthrachinon-2-merkaptan + 4-Brom-1-N-methylanthrropyridon	orange Nadeln	blaustrichig rot	orangegegelb	95
50	Anthrachinon-1-5-dimerkaptan + 2 Mol. 1-Chlor-4-oxyanthrachinon	dunkelblaues Pulver (Alkalalisalz)	grün	braunrot	100
55	Anthrachinon-2-merkaptan (2 Mol.) + 1-5-Dichloranthrachinon	orangegegelbe Nadeln	sehr schwer löslich, blau	goldgelb	
60	Anthrachinon-2-merkaptan (2 Mol.) + 1-8-Dichloranthrachinon	orange Nadeln	graublau	orangegegelb	105
65	Anthrachinon-2-merkaptan (2 Mol.) + 1-4-Dichloranthrachinon	scharlachrote Prismen	stumpfgrün	orange	110
70	Anthrachinon-2-merkaptan (2 Mol.) + 2-7-Dichloranthrachinon	gelbes Pulver	blauviolett	goldgelb	
75	Anthrachinon-2-merkaptan (4 Mol.) + 1-4-5-8-Tetrachloranthrachinon	rote Nadeln	graublau	gelb	115
80	Anthrachinon-1-merkaptan + 1-Chloranthrachinon-5-sulfosäure	orangefarbenes Pulver	olivgrün	auf Wolle sauer gefärbt, orangegelb	120

BEST AVAILABLE COPY

PATENT-ANSPRUCH:

5 Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylthioäthern, darin bestehend, daß man Halogenanthrachinone in indiffe-

renten, hochsiedenden Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz eines Katalysators mit freien Anthrachinonmerkaptanen in Gegenwart von säurebindenden Mitteln oder mit Anthrachinonmerkaptansalzen erhitzt. 10

THIS PAGE BLANK (USPTO)